

12.11.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

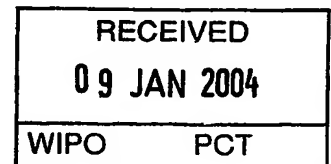
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   1 月 2 8 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 0 1 8 6 3 0  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 0 1 8 6 3 0 ]

出 願 人            栗 田 工 業 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

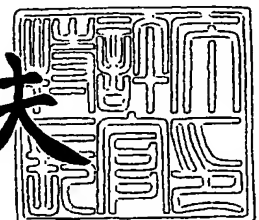


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 2 月 2 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 02P00398

【提出日】 平成15年 1月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C23F 11/14  
B01D 3/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区西新宿三丁目 4 番 7 号 栗田工業株式会社  
内

【氏名】 小泉 雅一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区西新宿三丁目 4 番 7 号 栗田工業株式会社  
内

【氏名】 萩原 剛志

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区西新宿三丁目 4 番 7 号 栗田工業株式会社  
内

【氏名】 田中 浩一

【特許出願人】

【識別番号】 000001063

【氏名又は名称】 栗田工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100108833

【弁理士】

【氏名又は名称】 早川 裕司

【代理人】

【識別番号】 100112830

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 啓靖

**【先の出願に基づく優先権主張】****【出願番号】** 特願2002-328857**【出願日】** 平成14年11月12日**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 088477**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【物件名】** 委任状 1**【援用の表示】** 平成15年1月27日提出の包括委任状を援用する。**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

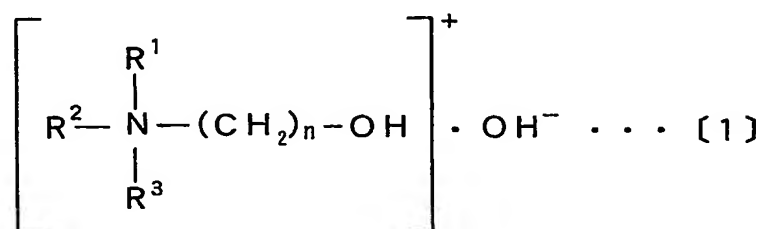
【発明の名称】 金属防食剤、金属防食方法、原油常圧蒸留装置における塩化水素発生防止剤および塩化水素発生防止方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 蒸気発生装置または石油精製／石油化学プロセス用装置における金属腐食を防止する金属防食剤であって、

下記一般式〔1〕

【化 1】



(式〔1〕中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は炭素数1～4の同一または異なる炭化水素基を表し、 $n$ は1～10の整数を表す。)

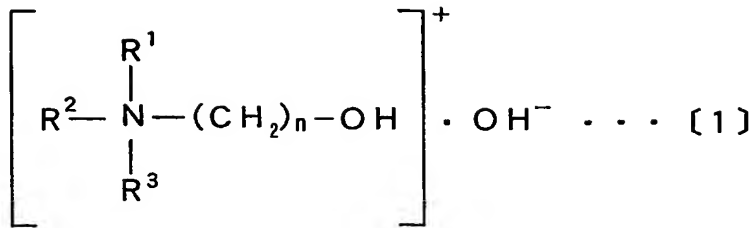
で表される第4級アンモニウム化合物を含有することを特徴とする金属防食剤。

【請求項 2】 前記一般式〔1〕中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ が炭素数1～3の同一または異なる炭化水素基であり、 $n$ が1～4の整数である請求項1に記載の金属防食剤。

【請求項 3】 前記一般式〔1〕で表される第4級アンモニウム化合物が、 $\beta$ -ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロオキシドである請求項1に記載の金属防食剤。

【請求項 4】 蒸気発生装置内部と接触し得る水に、下記一般式〔1〕

## 【化2】

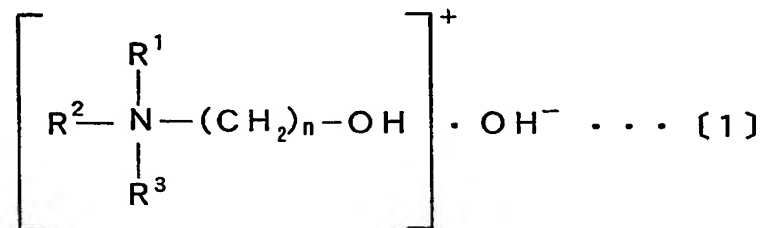


(式〔1〕中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は炭素数1～4の同一または異なる炭化水素基を表し、 $n$ は1～10の整数を表す。)

で表される第4級アンモニウム化合物を存在させることを特徴とする蒸気発生装置における金属防食方法。

【請求項5】 石油精製／石油化学プロセス用装置内部と接触し得る流体に、下記一般式〔1〕

## 【化3】



(式〔1〕中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は炭素数1～4の同一または異なる炭化水素基を表し、 $n$ は1～10の整数を表す。)

で表される第4級アンモニウム化合物を存在させることを特徴とする石油精製／石油化学プロセス用装置における金属防食方法。

【請求項6】  $\beta$ -ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロオキサイドを含有することを特徴とする原油常圧蒸留装置用の塩化水素発生防止剤。

【請求項7】 原油常圧蒸留装置における原油脱塩器から主蒸留塔に至る脱塩原油中に、 $\beta$ -ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロオキサイドを含有させることを特徴とする原油常圧蒸留装置における塩化水素発生防止方法

【請求項 8】  $\beta$ -ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムハイドロオキシサイドの含有量を、脱塩原油中の塩分に対して 0.1～5 倍モル当量となるように調整することを特徴とする請求項 7 に記載の原油常圧蒸留装置における塩化水素発生防止方法。

【請求項 9】 主蒸留塔における凝縮水の塩化物イオン濃度または pH を測定し、その測定結果に基づいて  $\beta$ -ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムハイドロオキシサイドの含有量を調整することを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の原油常圧蒸留装置における塩化水素発生防止方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ボイラ、蒸気発生器等の蒸気発生装置または石油精製／石油化学プロセス用装置における金属腐食を防止する金属防食剤、および蒸気発生装置または石油精製／石油化学プロセス用装置における金属防食方法に関するものであり、特に、少ない添加量でも効率良く防食することのできる金属防食剤および金属防食方法に関するものである。また、本発明は、原油常圧蒸留装置における塩化水素ガスによる金属腐食を防止することのできる塩化水素発生防止剤および塩化水素発生防止方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

各種ボイラ；石油化学プラントやガスタービン設備等における廃熱ボイラ；加圧水型原子炉等における蒸気発生器などの装置では、金属の腐食を抑制するために、各所（給水系、缶内および蒸気・復水系）にて適切な pH に調整する必要がある。例えば、軟水や原水を給水するボイラでは、給水中に含まれる炭酸塩や炭酸水素塩が缶水中で分解して炭酸が生成される。生成された炭酸は、主に蒸気・復水系にて pH を低下させ、これが腐食の原因となる。

【0003】

また、プロセス系の蒸気発生装置では、プロセス由来の無機酸、有機酸等の酸

成分が混入してくる可能性がある。それら酸成分は、各所で pH を低下させて腐食の原因となる。

これらの腐食は、pH 調整剤で酸成分を中和し、適正な pH に調整することにより、防止することが可能である。

#### 【0004】

そこで、給水系および蒸気・復水系では、一般的にアンモニアおよび中和性アミン類が pH 調整剤として使用されている。中和性アミン類としては、アルカノールアミン類、シクロヘキシルアミン、モルホリン等が挙げられる。

#### 【0005】

缶内の防食は、通常水酸化ナトリウム、リン酸ナトリウム等を含有する清缶剤を使用して pH を調整することにより行われるが、缶内でさらに揮発性物質処理を行う場合には、アンモニアおよび中和性アミン類が pH 調整剤として使用される。中和性アミン類としては、上記と同様にアルカノールアミン類、シクロヘキシルアミン、モルホリン等が挙げられる（以上、特許文献 1 参照）。

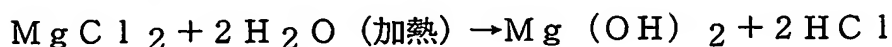
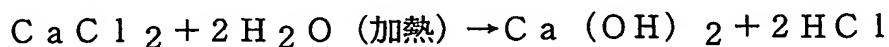
#### 【0006】

また、石油精製プロセスや石油化学プロセスの分野においても、蒸留塔や精留塔の塔内、塔頂系等で発生した水（凝縮水、遊離水等）に、原油中に含まれる塩化水素、硫化水素、二酸化炭素等の酸成分が溶け込み、装置金属の腐食を起こすことがある。

#### 【0007】

例えば、石油精製の常圧蒸留工程においては、一般的に原油は脱塩器で脱塩された後、加熱炉で所定の温度まで加熱されてから常圧蒸留塔（主蒸留塔）に導入され、ナフサ留分、ケロシン、軽油成分、残油等に分けられる。この常圧蒸留工程において、原油中に含まれている塩化マグネシウムや塩化カルシウムは、次の反応式に示されるように、加水分解によって塩化水素ガスを発生する。

#### 【0008】



#### 【0009】

このようにして発生した塩化水素ガスは、常圧蒸留塔の塔頂部やオーバーヘッド系等の低温部で生成する凝縮水に溶けて塩酸となり、装置金属の酸腐食を引き起こすなど、好ましくない事態を招く。

#### 【0010】

石油精製／石油化学プロセスの分野においても、酸成分による装置金属の腐食を防止するにはpHの調整が必要であり、一般的にアンモニアおよび中和性アミン類がpH調整剤として使用されている。中和性アミン類としては、アルカノールアミン類、メトキシプロピルアミン等が挙げられる（以上、特許文献2参照）。

#### 【0011】

ところで、石油精製の常圧蒸留工程においては、金属腐食の原因となる塩化水素ガスそのものの発生を防止することが試みられており、以下のような技術が用いられてきた。

（1）脱塩器出口の原油に水酸化ナトリウムを添加して、原油中に含まれている塩化マグネシウムや塩化カルシウムを安定な（加熱されても加水分解しない）塩化ナトリウムに転換して塩化水素の発生を防止する方法。

（2）脱塩器出口の原油にアルカノールアミン類を添加して、発生した塩化水素をアミン塩の形に中和する方法（特許文献3）。

#### 【0012】

##### 【特許文献1】

特開昭61-34095号公報（第2頁左上欄第1～3行）

##### 【特許文献2】

特開平10-251639号公報（第2頁左欄第12～24行，同右欄第29～37行）

##### 【特許文献3】

特開平3-101801号公報（特許請求の範囲の欄）

#### 【0013】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記のようにpH調整剤として使用されるアンモニアおよび中



和性アミン類は中和力が弱く、多量の添加量を必要としていた。このような問題は、特にボイラ缶内を防食する場合において、揮発性物質処理を行う際に顕著であった。

#### 【0014】

また、pH調整剤としてのアンモニアおよび中和性アミン類は、中和の際に酸成分と塩を生成するが、アンモニアおよび中和性アミン類は中和力が弱いので、生成される中和塩（アミン塩酸塩、アミン炭酸塩等）、特に強酸との中和塩（例えばアミン塩酸塩）は、水に溶解した場合にその水のpHを著しく低下させ、二次腐食の原因となっていた。

#### 【0015】

一方、塩化水素発生防止技術としての上記（1）の方法においては、水酸化ナトリウムを過剰に添加すると、ナトリウムが後段の重油直接脱硫装置の触媒に対して悪影響を及ぼすため、脱塩器出口の原油の塩化物濃度が高くても水酸化ナトリウムの添加量を制限せざるを得ず、その結果塩化水素の発生防止効果が十分に得られなかった。実際、原油精製装置では、2年以上連続操業する場合であっても、重油直接脱硫装置において、水酸化ナトリウム由来のナトリウムが主因となって劣化した触媒を1年に1回は交換しなくてはならなかった。

#### 【0016】

また、上記（2）の方法においては、常圧蒸留塔の塔頂部の運転温度が、中和によって生成したアミン塩酸塩の融点より低い場合、アミン塩酸塩が常圧蒸留塔内に蓄積し、装置内で腐食や経路阻害等の問題を引き起こしていた。また、中和によって生成したアミン塩酸塩は、常圧蒸留塔の加熱炉で加熱されると一部加水分解して塩化水素を再発生するため、再度アミン類を塔頂部に添加して中和する必要があった。

#### 【0017】

本発明は、以上のような実状に鑑みてなされたものであり、低添加量でも十分に腐食を防止することができ、さらには生成される中和塩による二次腐食の可能性を低減させることのできる金属防食剤および金属防食方法を提供することを目的とする。また、本発明は、原油常圧蒸留装置において、発生した塩化水素を中

和するのではなく、塩化水素そのものの発生を防止するとともに、触媒への悪影響のない塩化水素発生防止剤および塩化水素発生防止方法を提供することを目的とする。

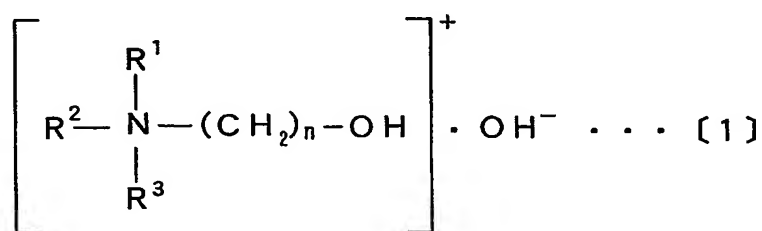
【0018】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、第1に本発明は、蒸気発生装置または石油精製／石油化学プロセス用装置における金属腐食を防止する金属防食剤であって、

下記一般式〔1〕

【化4】



(式〔1〕中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は炭素数1～4の同一または異なる炭化水素基を表し、 $n$ は1～10の整数を表す。)

で表される第4級アンモニウム化合物を含有することを特徴とする金属防食剤を提供する(請求項1)。

【0019】

ここで、本発明において、「蒸気発生装置」とは、蒸気を発生させることのできる装置であって、装置を構成する金属が腐食し得るものをいう。また、「石油精製／石油化学プロセス用装置」とは、石油精製プロセスまたは石油化学プロセスにおいて使用される装置であって、装置を構成する金属が腐食し得るものをいい、石油精製／石油化学プロセスにおける処理の種類は限定されるものではない。

【0020】

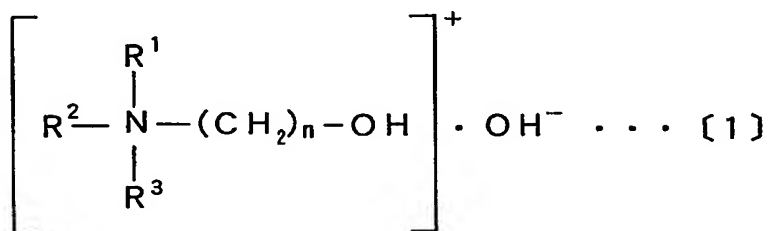
前記発明(請求項1)に係る金属防食剤においては、前記一般式〔1〕中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ が炭素数1～3の同一または異なる炭化水素基であり、 $n$ が

1～4の整数であるのが好ましく（請求項2）、特に、前記一般式〔1〕で表される第4級アンモニウム化合物が、β-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロオキシドであるのが好ましい（請求項3）。

## 【0021】

第2に本発明は、蒸気発生装置内部と接触し得る水に、下記一般式〔1〕

## 【化5】



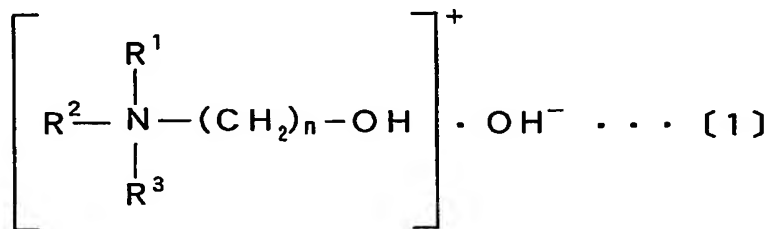
（式〔1〕中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は炭素数1～4の同一または異なる炭化水素基を表し、nは1～10の整数を表す。）

で表される第4級アンモニウム化合物を存在させることを特徴とする蒸気発生装置における金属防食方法を提供する（請求項4）。

## 【0022】

第3に本発明は、石油精製／石油化学プロセス用装置内部と接触し得る流体に、下記一般式〔1〕

## 【化6】



（式〔1〕中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は炭素数1～4の同一または異なる炭化水素基を表し、nは1～10の整数を表す。）

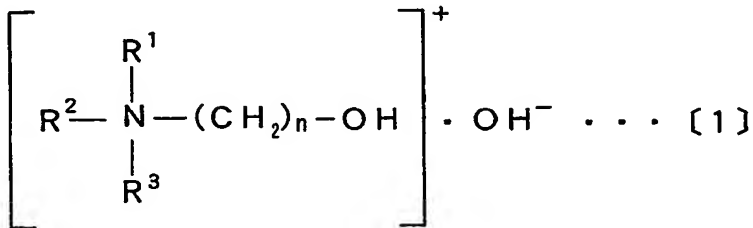
で表される第4級アンモニウム化合物を存在させることを特徴とする石油精製／

石油化学プロセス用装置における金属防食方法を提供する（請求項5）。

【0023】

下記一般式〔1〕

【化7】



（式〔1〕中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  は炭素数1～4の同一または異なる炭化水素基を表し、 $n$  は1～10の整数を表す。）

で表される第4級アンモニウム化合物（以下「第4級アンモニウム化合物A」という場合がある。）は、従来pH調整剤として使用されているアンモニアおよび中和性アミン類よりも解離度が高いため、水中でpHを上昇させる能力が高い（塩基性が強い）。また、第4級アンモニウム化合物Aは、比較的揮発性が低いため、添加系内に残留し易い。したがって、第4級アンモニウム化合物Aによれば、低添加量でも効果的に金属の腐食を防止することができる。

【0024】

また、第4級アンモニウム化合物Aは塩基性が強いため、その第4級アンモニウム化合物Aが酸と形成する中和塩は、水に溶解しても従来のアミン塩よりpHを高く維持することができ、したがって、第4級アンモニウム化合物Aの添加量が低量で足りることと相まって、中和塩による二次腐食の可能性を著しく低下させることができる。

【0025】

第4に本発明は、 $\beta$ -ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムハイドロオキサイドを含有することを特徴とする原油常圧蒸留装置用の塩化水素発生防止剤を提供する（請求項6）。

【0026】

第5に本発明は、原油常圧蒸留装置における原油脱塩器から主蒸留塔に至る脱塩原油中に、 $\beta$ -ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムハイドロオキシサイドを含有させることを特徴とする原油常圧蒸留装置における塩化水素発生防止方法を提供する（請求項7）。

#### 【0027】

ここで、本発明において、「原油常圧蒸留装置」とは、石油精製プロセスにおける常圧蒸留に関連する装置をいい、原油脱塩器、予備蒸留塔（前留塔）がある場合には予備蒸留塔、加熱炉、主蒸留塔（常圧蒸留塔）、熱交換器、凝縮器、受容タンク、それらを連結する配管等を含むものである。

#### 【0028】

$\beta$ -ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムハイドロオキシサイド（別名：コリン）は、解離度が高く塩基性が強いため、塩化水素発生の原因となる塩化マグネシウムおよび塩化カルシウム等を $\beta$ -ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムハイドロオキシサイドの塩酸塩（塩化コリン）に容易に転換することができる。

#### 【0029】

すなわち、原油常圧蒸留装置においてコリンを使用することにより、塩化水素そのものの発生を防止し、塩化水素による装置金属の腐食を防ぐことが可能となる。ここで使用するコリンは、重油直接脱硫装置等の触媒に悪影響を及ぼす金属類を含まないため、コリンが過剰に添加されたとしても、触媒の劣化を招かない。

#### 【0030】

上記のようにして生成した塩化コリンは、加熱炉での加熱によって分解するが、分解によって主に生成されるのは、トリメチルアミンやN,N-ジメチルアミノエタノールに代表されるアミン類と、塩化メチルであり、塩化水素はほとんど発生しない。また、この塩化コリンは、中和剤として一般的に使用されるアルカノールアミン類の塩酸塩と比較して流動性が高く、かつ金属腐食性が極めて低いため、装置金属の腐食や経路阻害等の問題を引き起こさない。

#### 【0031】

前記塩化水素発生防止方法（請求項7）においては、 $\beta$ -ヒドロキシエチルト

リメチルアンモニウムヒドロキシドの含有量を、脱塩原油中の塩分に対して 0.1～5 倍モル当量となるように調整するのが好ましい（請求項 8）。このようにコリンの含有量を調整することにより、塩化マグネシウム、塩化カルシウム等の塩化水素発生源を効率良く経済的に塩化コリンに容易に転換することができる。ただし、コリンを過剰に含有させたとしても、問題はほとんど生じない。

### 【0032】

前記塩化水素発生防止方法（請求項 7, 8）においては、主蒸留塔における凝縮水（例えば、オーバーヘッドレシーバ水）の塩化物イオン濃度または pH を測定し、その測定結果に基づいて  $\beta$ -ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロキシドの含有量を調整するのが好ましい（請求項 9）。主蒸留塔における凝縮水の塩化物イオン濃度または pH の測定は容易であり、その測定結果を利用することにより、脱塩原油中の塩分含有量が変動したとしても、コリンの適正な含有量を制御することが可能となる。

### 【0033】

#### 【発明の実施の形態】

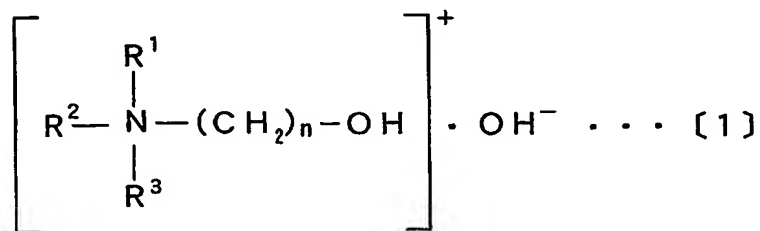
以下、本発明の実施の形態について説明する。

### 【0034】

#### 〔金属防食剤〕

本発明の金属防食剤は、下記一般式〔1〕

#### 【化 8】



（式〔1〕中、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は炭素数 1～4 の同一または異なる炭化水素基を表し、 $n$  は 1～10 の整数を表す。）

で表される第 4 級アンモニウム化合物（第 4 級アンモニウム化合物 A）を含有す

る。

#### 【0035】

一般式〔1〕中における炭素数1～4の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基等が挙げられる。第4級アンモニウム化合物Aの具体例としては、ヒドロキシメチルトリメチルアンモニウムヒドロオキシド、ヒドロキシメチルトリエチルアンモニウムヒドロオキシド、(2-ヒドロキシエチル)トリエチルアンモニウムヒドロオキシド、(3-ヒドロキシプロピル)トリメチルアンモニウムヒドロオキシド等が挙げられる。

#### 【0036】

ここで、一般式〔1〕中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、炭素数1～3の同一または異なる炭化水素基であるのが好ましく、*n*は1～4の整数であるのが好ましい。第4級アンモニウム化合物Aがこのように低分子量であると、水への溶解性に優れ、低添加量でも防食できるという本発明の効果がより高くなる。このような第4級アンモニウム化合物Aとしては、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ がメチル基であり、*n*が2であるβ-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロオキシド(コリン)が特に好ましい。

#### 【0037】

本発明の金属防食剤は、第4級アンモニウム化合物Aのみから構成されてもよいし、第4級アンモニウム化合物Aの他に、アンモニア、中和性アミン類等の他の防食剤、ヒドラジン、亜硫酸ナトリウム、糖類等の脱酸素剤などを含有してもよい。

#### 【0038】

本発明の金属防食剤中における第4級アンモニウム化合物Aの含有量は、低添加量でも防食できるという本発明の効果が得られれば特に限定されるものではないが、通常は1～100質量%であり、好ましくは5～50質量%である。

#### 【0039】

本発明の金属防食剤の防食対象となる装置金属の種類としては、例えば、鉄、

鉄合金、銅、銅合金、アルミナイズド鋼等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。本発明の金属防食剤は、後述するような方法で、蒸気発生装置および石油精製／石油化学プロセスにおける装置金属を防食することができる。

#### 【0040】

##### 〔蒸気発生装置における金属防食方法〕

本発明では、上述した本発明の金属防食剤または第4級アンモニウム化合物Aを使用することにより、蒸気発生装置を防食する。防食対象となる蒸気発生装置としては、一般的なボイラ；石油化学プラントやガスタービン設備等における廃熱ボイラ；加圧水型原子炉等における蒸気発生器など、蒸気を発生させることのできる装置であって、装置金属が腐食し得るものが挙げられる。ボイラは、丸ボイラ、水管ボイラ、貫流ボイラ、鋳鉄製ボイラ、特殊ボイラ（間接加熱ボイラ、廃熱ボイラ、特殊燃料ボイラ、特殊流体ボイラ等）のいずれであってもよい。

#### 【0041】

本発明の金属防食剤または第4級アンモニウム化合物Aは、蒸気発生装置の内部と接触し得る水に存在させて、水中の酸と中和反応させる。例えば、蒸気発生装置がボイラの場合には、図1に示すように、給水系、ボイラ缶内および蒸気・復水系の3つの水系があるため、それらいずれかの水系または複数の水系に、本発明の金属防食剤または第4級アンモニウム化合物Aを添加することができる。ただし、本発明の金属防食剤または第4級アンモニウム化合物Aをより上流側で添加することによって、広範囲にわたり中和を行うことができるため、一般的には給水系に添加するのが好ましい。

#### 【0042】

本発明の金属防食剤または第4級アンモニウム化合物Aの水系への添加方法（注入方法）は、連続注入であってもよいし、間欠注入であってもよく、連続注入の場合には、定量注入および流量比例注入のいずれであってもよく、間欠注入の場合には、吸い込み注入および押し込み注入のいずれであってもよい。

#### 【0043】

本発明の金属防食剤または第4級アンモニウム化合物Aの水系への添加量は、各ボイラの圧力、処理方法等によって異なるため一概に規定することはできない



が、給水に対しておよそ 0.1～50 mg/L の範囲であり、好ましくは 0.2～10 mg/L である。実用的には定められた水質基準を満たすように適宜調整すればよく、例えば最高使用圧力 10.0 MPa、揮発性物質処理のボイラ缶水の pH は、8.5～9.5 に調整するのが好ましく、その際における本発明の金属防食剤または第 4 級アンモニウム化合物 A の添加量は、給水当たり 0.4～4 mg/L となる。

#### 【0044】

第 4 級アンモニウム化合物 A は、従来の pH 調整剤であるアンモニアおよび中和性アミン類と比較して、解離度が高く中和力に優れるとともに、比較的揮発性が低く缶水に残留し易いため、低添加量でも効果的に腐食を防止することができる。したがって、本発明の金属防食剤または第 4 級アンモニウム化合物 A を水系、特に給水系に添加することにより、給水系、缶内および蒸気・復水系における中和・防食を効率良く行うことができる。

#### 【0045】

特に、構造上またはプロセス上、苛性ソーダ等の非揮発性のアルカリ剤を使用できないボイラ、または使用量に制限のあるボイラ（例えば、石油化学プラントにおける廃熱ボイラ等）では、従来 pH 調整剤としてアミンが多量に使用されているが、そのような蒸気発生装置では、本発明の金属防食剤または第 4 級アンモニウム化合物 A を pH 調整剤として使用することにより、低添加量でも十分に防食することが可能である。

#### 【0046】

また、第 4 級アンモニウム化合物 A は塩基性が強いいため、中和によって生成したアミン炭酸塩が水に溶解した場合であっても、従来のアミン塩より pH を高く維持することができる。すなわち、本発明によれば、中和塩による二次腐食を効果的に防止することができる。

#### 【0047】

〔石油精製／石油化学プロセス用装置における金属防食方法〕

本発明では、上述した本発明の金属防食剤または第 4 級アンモニウム化合物 A を使用することにより、石油精製プロセス用装置や石油化学プロセス用装置の金

属を防食する。石油化学プロセスでは、特にBTX精製プロセス、エチレン製造プロセス、スチレンモノマー製造プロセス等において装置金属の腐食が生じ易い。防食対象となる装置としては、酸により腐食し得る装置、例えば、常圧蒸留塔、精留塔の他、それらに通じている連結管、凝縮器、熱交換器、受容タンク等の各装置が挙げられる。

#### 【0048】

本発明の金属防食剤または第4級アンモニウム化合物Aは、石油精製／石油化学プロセス用装置の内部と接触し得る流体（油、水、その他の液体、気体）に存在させて、流体中の酸と中和反応させる。例えば、防食対象が精留塔（または常圧蒸留塔）の場合には、サイドリフラックスラインを介して塔内に添加してもよいし、塔内に直接添加してもよく、さらには塔のフィードラインに添加してもよい。また、塔のオーバーヘッド凝縮器内をpH調整する場合は、塔頂の抜き出し管に添加するのが好ましい。

#### 【0049】

本発明の金属防食剤または第4級アンモニウム化合物Aの流体への添加方法（注入方法）は、連続注入であってもよいし、間欠注入であってもよく、連続注入の場合には、定量注入および流量比例注入のいずれであってもよい。

#### 【0050】

本発明の金属防食剤または第4級アンモニウム化合物Aの流体への添加量は、系内のpH値が装置金属の腐食を招き難い範囲になるように適宜調節すればよく、例えば、原油の常圧蒸留塔の塔頂ラインでは、系内のpH値が5.5～6.5程度になるように調節するのが好ましい。

#### 【0051】

第4級アンモニウム化合物Aは、従来のpH調整剤であるアンモニアおよび中和性アミン類と比較して塩基性が強いいため、低添加量でも効果的に腐食を防止することができる。したがって、本発明の金属防食剤または第4級アンモニウム化合物Aを、石油精製／石油化学プロセス用装置の内部と接触し得る流体に添加することにより、装置金属の防食を効率良く行うことができる。

#### 【0052】

また、石油精製／石油化学プロセス、特に石油精製プロセスにおいて最も重要である常圧蒸留塔では、従来、装置金属の腐食を防止するために原油成分に起因する塩化水素を中和性アミンによって中和する必要があったが、中和によってアミン塩酸塩が生成される。このアミン塩酸塩は吸湿性に富み、系内の水分によって吸湿し、一部が溶解する。このように溶解した水溶液は一般的に pH が低く、系内での二次腐食の原因となり得る。しかしながら、本発明の場合、第 4 級アンモニウム化合物 A は塩基性が強いため、第 4 級アンモニウム化合物 A の塩酸塩は、水に溶解しても pH を著しく低下させない。すなわち、第 4 級アンモニウム化合物 A は、従来 pH 調整剤として使用されているアンモニア、アルカノールアミン、メトキシプロピルアミン等の塩酸塩と比較して腐食性が低く、二次腐食の発生を抑制することができる。特に、常圧蒸留塔や精留塔の塔内のように、中和により生成する塩酸塩が残留する系においては、本発明によって、より高い防食効果を得ることができる。

#### 【0053】

##### 〔塩化水素発生防止剤〕

本発明の原油常圧蒸留装置用の塩化水素発生防止剤は、 $\beta$ -ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムハイドロオキシサイド（以下「コリン」という。）を含有してなるものである。この塩化水素発生防止剤は、コリン水溶液の形で使用するのが好ましい。この場合、塩化水素発生防止剤中におけるコリンの含有量は、5～100 質量％程度であるのが好ましく、特に 20～50 質量％程度であるのが好ましい。

#### 【0054】

本発明の塩化水素発生防止剤は、後述するような方法で使用するにより、塩化水素の発生を防止し、原油常圧蒸留装置を防食することができる。なお、本発明の塩化水素発生防止剤を使用するにあたっては、水酸化ナトリウム等のアルカリ剤と併用することも可能である。

#### 【0055】

##### 〔塩化水素発生防止方法〕

本発明では、コリンまたは上記塩化水素発生防止剤（以下両者をまとめて「塩

化水素発生防止剤」という。)を使用することにより、原油常圧蒸留装置において塩化水素の発生を防止し、装置金属を防食する。

#### 【0056】

塩化水素発生防止剤は、原油常圧蒸留装置における原油脱塩器から主蒸留塔に至る脱塩原油中に含有させるのが好ましく、具体的には、原油脱塩器の出口で脱塩原油に添加するのが好ましい。また、塩化水素発生防止剤は、塩化水素発生防止剤に含まれるコリンが脱塩原油中の塩化マグネシウム、塩化カルシウム等の塩分に対し0.1～5倍モル当量、特に等モル～2倍モル当量となるように調整して、脱塩原油に添加するのが好ましい。

#### 【0057】

塩化水素発生防止剤の添加方法(注入方法)は、連続注入とするのが好ましく、特に、脱塩原油中の塩分含有量に応じて適宜調節しながら連続注入するのが好ましい。この場合、主蒸留塔の塔頂部またはオーバーヘッド系における塩化物イオン濃度またはpH、特に主蒸留塔におけるオーバーヘッドレシーバ水の塩化物イオン濃度またはpHを測定し、その測定結果に基づいて塩化水素発生防止剤の添加量を適宜調節するのが好ましい。脱塩原油中の塩分含有量は変動するものであるが、このように主蒸留塔塔頂部の塩化物イオン濃度またはpHを測定することにより、塩化水素発生防止剤の添加量を適正に制御することができる。

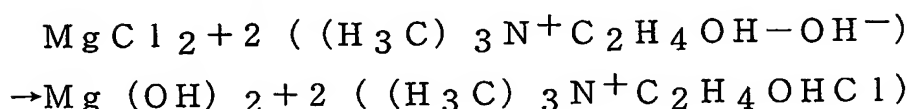
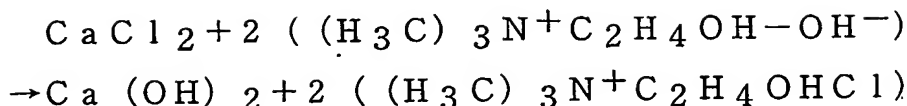
#### 【0058】

具体的には、塩化水素発生防止剤の添加量は、オーバーヘッドレシーバ水の塩化物イオン濃度(塩化ナトリウム換算)が0～30mg/L、特に0～10mg/Lになるように調整するのが好ましく、あるいは、オーバーヘッドレシーバ水のpHが5.5～7.0、特に5.5～6.5になるように調整するのが好ましい。

#### 【0059】

塩化水素発生防止剤に含まれるコリンは、解離度が高く塩基性が強いので、下記の化学式に示すように、脱塩原油中の塩化マグネシウム、塩化カルシウム等の塩分と反応して塩化コリンを生成する。

#### 【0060】



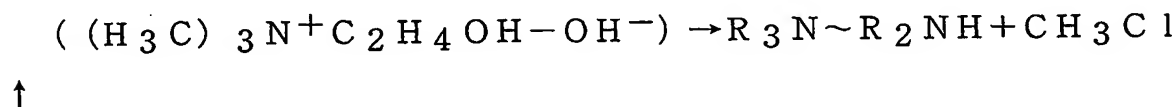
## 【0061】

したがって、上記のように塩化水素発生防止剤を脱塩原油に添加することにより、塩化水素そのものの発生を防止し、塩化水素による装置金属の腐食を防ぐことが可能となる。塩化水素発生防止剤に含まれるコリンは、重油直接脱硫装置等の触媒に悪影響を及ぼす金属類を含まないため、塩化水素発生防止剤が過剰に添加されたとしても、触媒の劣化を招かない。

## 【0062】

上記のようにして生成した塩化コリンは、次式に示すように加熱によって分解するが、分解によって主に生成されるのは、トリメチルアミンやN,N-ジメチルアミノエタノールに代表されるアミン類と、塩化メチルであり、塩化水素はほとんど発生しない。

## 【0063】



## 【0064】

また、中和剤として一般的に使用されるアルカノールアミン類の塩酸塩は吸湿性に富み、系内の水分によって吸湿・溶解してpHを低下させるため、二次腐食の原因となるが、塩化コリンは、アルカノールアミン類の塩酸塩と比較して流動性が高く、かつ金属腐食性が極めて低いため、装置金属の腐食や経路阻害等の問題を引き起こさない。

## 【0065】

ここで、図2に示す原油常圧蒸留法（2塔式）の工程図に従って、本発明の塩化水素発生防止方法の一実施形態を説明する。

## 【0066】

原油は、原油脱塩器1に連続的に供給されて、脱塩、脱水および固形分の除去

が行われる。原油脱塩器 1 を出た脱塩原油は、ライン 2 を通って予備蒸留塔 3 に導入されるが、原油脱塩器 1 出口のライン 2 において、塩化水素発生防止剤が添加され、塩化マグネシウムおよび塩化カルシウムが塩化コリンに置換される。塩化水素発生防止剤が添加された脱塩原油は、ライン 2 を通って予備蒸留塔 3 に導入され、予備蒸留塔 3 で蒸発した水分および軽質油分はライン 4 を通って主蒸留塔 7 に供給される。

#### 【0067】

予備蒸留塔 3 から出た残油は、ライン 5 を通って加熱炉 6 に導入され、所定の温度まで加熱された後、主蒸留塔 7 に導入され、各留分（ナフサ・灯油、重質灯油、軽質軽油、重質軽油および残油）に分留される。このとき、一部残っている塩化マグネシウムおよび塩化カルシウムが加水分解され、塩化水素が発生することがあるが、発生した塩化水素は未反応のコリンにより塩化コリンとして捕捉される。

#### 【0068】

ナフサおよび灯油は、主蒸留塔 7 の塔頂部からライン 8 を通って凝縮され、ナフサ・灯油受槽（オーバーヘッドレシーバの一例）9 に集められる。このナフサ・灯油受槽 9 では気液が分離され、気体留分としての燃料ガスまたは LPG はライン 10 から取り出され、液体留分としてのナフサおよび灯油はライン 11 から取り出される。また、ナフサ・灯油受槽 9 の最下部に溜まる水（オーバーヘッドレシーバ水）は、ナフサ・灯油受槽 9 の排水部 12 から排水される。

#### 【0069】

ナフサ・灯油受槽 9 から排水されたオーバーヘッドレシーバ水については、その塩化物イオン濃度または pH が測定される。そして、その測定結果に基づいて、原油脱塩器 1 出口のライン 2 にて添加される塩化水素発生防止剤の添加量が適宜調節される。なお、これら塩化物イオン濃度または pH の測定および塩化水素発生防止剤の添加量調節は、一連のシステムとして自動化することが可能である。

#### 【0070】

上記原油常圧蒸留法は、2 塔式の一例によるものであるが、本発明はこれに限

定されるものではなく、2塔式の別の例による原油常圧蒸留法であっても、1塔式による原油常圧蒸留法であっても、上記と同様の方法によって塩化水素の発生を防止することが可能である。

#### 【0071】

##### 【実施例】

以下、実施例等により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例等に限定されるものではない。

#### 【0072】

##### 〔実施例1〕

##### 〔中和力〕

$\beta$ -ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド（コリン）、モノエタノールアミン、アンモニア、シクロヘキシルアミンおよびモルホリンについて、pHメータ（堀場製作所社製、製品名：pHメータF-21）を使用してpHを測定し、それぞれの塩基解離定数（ $K_b$ 値、25℃）を算出した。この塩基解離定数は、中和力を表す指標であり、数値が大きいほど解離度が大きく、塩基性が強いことを示す。結果を表1に示す。

#### 【0073】

【表1】

	$K_b$ 値 (25℃)
コリン	$3.14 \times 10^{-3}$
モノエタノールアミン	$3.15 \times 10^{-5}$
アンモニア	$1.82 \times 10^{-5}$
シクロヘキシルアミン	$3.39 \times 10^{-4}$
モルホリン	$2.09 \times 10^{-6}$

#### 【0074】

表1より、 $\beta$ -ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロキシドは、他のアンモニア・アミン類と比較して塩基解離定数が大きいため、塩基性が

強いことがわかる。

【0075】

次に、ボイラ缶水のpHを10.0, 10.5, 11.0にするのに必要な上記アンモニア・アミン類の添加量を測定した。ボイラとしては、蒸発量5L/hのテストボイラを使用し、温度: 170℃、圧力: 0.8MPa、給水: 純水、濃縮倍率: 100倍、ブロー率: 1%、蒸気回収率: 0%の条件で運転を行い、pH調整は揮発性物質処理により実施した。

【0076】

結果を表2に示す。なお、表2中の数値は、 $\beta$ -ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロオキサイドを1としたときの比(質量比)で表したものである。

【0077】

【表2】

	ボイラ缶水pH (25℃)		
	10.0	10.5	11.0
コリン	1.0	1.0	1.0
モノエタノールアミン	1.8	6.3	11.3
アンモニア	7.8	21.1	49.9
シクロヘキシルアミン	20.3	28.0	44.8
モルホリン	53.0	159.1	424.2

【0078】

表2から明らかなように、 $\beta$ -ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロオキサイドによれば、他のアンモニア・アミン類と比較して、少ない添加量で効率良くボイラ缶水を中和することができる。

【0079】

〔実施例2〕



## 〔塩酸塩の腐食性〕

$\beta$ -ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、アンモニア、モノエタノールアミン、3-メトキシプロピルアミンおよびジメチルエタノールアミンの各アンモニア・アミン類の塩酸塩について、以下の腐食試験により腐食性を調べた。

## 【0080】

腐食試験は、上記アンモニア・アミン類の塩酸塩を50質量%（塩酸塩：純水＝1：1）の濃度でガラスビーカーに注入し、その中に炭素鋼（SPCC）からなる試験片（50×15×1mm；#400のサンドペーパーで研磨し、トルエンで脱脂処理したもの）を浸漬して、アルゴン脱気（無酸素条件）の下、50℃で20時間行った。試験後の試験片を脱錆処理し、試験前との質量差により腐食速度（mg/dm<sup>2</sup>/day）を求めた。結果を表3に示す。

## 【0081】

〔表3〕

アンモニア・アミン種	腐食速度 (mdd)
コリン	32
アンモニア	256
モノエタノールアミン	132
3-メトキシプロピルアミン	480
ジメチルエタノールアミン	288

## 【0082】

表3から明らかなように、 $\beta$ -ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロキシドの塩酸塩は、他のアンモニア・アミン類と比較して、腐食速度が非常に小さい。

## 【0083】

〔試験例1〕

〔蒸留試験〕

塩化マグネシウムと塩基素材（コリン，水酸化ナトリウム，モノエタノールアミン，ジメチルエタノールアミン）とをモル比 1：2 で含む水溶液、および塩基素材を含まず塩化マグネシウムだけを含む水溶液を調製し、これらを試験液 1～5 とした。各試験液の組成を表 4 に示す。

【0084】

【表 4】

	塩 類		塩 基	
	化合物	含有量	化合物	含有量
試験液 1	塩化マグネシウム	952mg/L, 0.01mol/L (塩素として 710mg/L)	コリン	2,420mg/L, 0.02mol/L
試験液 2	塩化マグネシウム	952mg/L, 0.01mol/L (塩素として 710mg/L)	水酸化ナトリウム	800mg/L, 0.02mol/L
試験液 3	塩化マグネシウム	952mg/L, 0.01mol/L (塩素として 710mg/L)	モノエタノールアミン	1,222mg/L, 0.02mol/L
試験液 4	塩化マグネシウム	952mg/L, 0.01mol/L (塩素として 710mg/L)	ジメチルエタノールアミン	1,782mg/L, 0.02mol/L
試験液 5	塩化マグネシウム	952mg/L, 0.01mol/L (塩素として 710mg/L)	—	—

## 【0085】

なお、上記試験液において、塩化マグネシウムとしては特級無水塩化マグネシウム、水酸化ナトリウムとしては工業用48%水酸化ナトリウムを使用した。

## 【0086】

JIS K2275（原油及び石油製品水分試験方法）の蒸留法を応用し、軽油（市販燃料）中に上記試験液を5質量%添加して、100℃～最高200℃で0.5時間蒸留し、留出水中の塩素イオン濃度を測定した。結果を表5に示す。

## 【0087】

【表5】

	塩 基	塩素イオン濃度 (mg/L)
試験液 1	コリン	2.8
試験液 2	水酸化ナトリウム	5.4
試験液 3	モノエタノールアミン	140
試験液 4	ジメチルエタノールアミン	140
試験液 5	—	110

## 【0088】

表5から分かるように、塩化マグネシウム由来の塩化水素の発生に対して（塩基素材が含まれない試験液5を使用した場合がブランクとなる）、コリンは水酸化ナトリウムと同等以上の塩化水素発生防止効果または塩化水素中和効果を発揮した。一方、モノエタノールアミンおよびジメチルエタノールアミンは、いずれも塩化水素発生防止効果または塩化水素中和効果を示さなかった。

## 【0089】

〔試験例2〕

[塩基解離定数]

コリン、モノエタノールアミンおよびジメチルエタノールアミンについて、pHメータ（堀場製作所社製、製品名：pHメータF-21）を使用してpHを測

定し、それぞれの塩基解離定数 ( $K_b$  値,  $25^{\circ}\text{C}$  および  $170^{\circ}\text{C}$ ) を算出した。  
この塩基解離定数は、中和力を表す指標であり、数値が大きいほど解離度が大きく、塩基性が強いことを示す。結果を表 6 に示す。

【0090】

【表 6】

	$K_b$ ( $25^{\circ}\text{C}$ )	$K_b$ ( $170^{\circ}\text{C}$ )
コリン	$3.14 \times 10^{-3}$	$8.40 \times 10^{-3}$
モノエタノールアミン	$2.60 \times 10^{-5}$	$8.42 \times 10^{-6}$
ジメチルエタノールアミン	$2.21 \times 10^{-5}$	$3.38 \times 10^{-5}$

【0091】

表 6 より、コリンは、中和剤として一般的に使用されるアルカノールアミン類と比較して塩基解離定数が大きく、塩基性が強いことが分かる。

【0092】

〔試験例 3〕

〔腐食性試験〕

塩化コリン、モノエタノールアミン塩酸塩およびジメチルエタノールアミン塩酸塩の 50 質量%水溶液を調製し、それらを試験液とした。試験液をガラスビーカーに注入し、その中に軟鋼からなる試験片 ( $50 \times 15 \times 1 \text{ mm}$ ; #400 のサンドペーパーで研磨し、トルエンで脱脂処理したもの) を浸漬して、窒素脱気 (無酸素条件) の下、 $90^{\circ}\text{C}$  で 18 時間放置した。試験後の試験片を脱錆処理し、試験前との質量差により腐食速度 ( $\text{mg} / \text{dm}^2 / \text{day}$ ) を求めた。結果を表 7 に示す。

【0093】

【表 7】

	腐食速度 (mdd)
コリン塩酸塩 (塩化コリン)	32
モノエタノールアミン塩酸塩	132
ジメチルエタノールアミン塩酸塩	288

## 【0094】

表7より、塩化コリンは、中和剤として一般的に使用されるアルコールアミン類の塩酸塩と比較して腐食速度が非常に小さく、したがって腐食性が極めて低いといえることができる。

## 【0095】

## 〔試験例 4〕

## 〔塩化コリンの熱分解〕

塩化コリンについて、熱分解GC/MS分析を行った。GC/MS分析装置としては、ヒューレットパッカード社製5989Aを使用し、カラムとしては、J&W社製DB624 (0.32mm×30m, 膜厚: 1.8 μm) を使用した。また、塩化コリンの熱分解の温度は760℃とした。分析結果のチャートを図3に示す。

## 【0096】

図3のチャートから分かるように、塩化コリンは、熱分解によって塩化メチル、トリメチルアミン、N,N-ジメチルアミノエタノール等を生成するが、塩化水素は発生しない。

## 【0097】

## 【発明の効果】

本発明の金属防食剤は、低添加量であっても、蒸気発生装置または石油精製/石油化学プロセス用装置の金属腐食を十分に防止することができ、さらに、生成される中和塩は水に溶解してもpHを著しく低下させないため、二次腐食の可能性を低減させることができる。

## 【0098】

また、本発明の金属防食方法によれば、薬剤の添加量が低くても蒸気発生装置または石油精製／石油化学プロセス用装置の金属を十分に防食することができ、さらに、生成される中和塩は水に溶解しても pH を著しく低下させないため、二次腐食の可能性を低減させることができる。

## 【0099】

一方、本発明の塩化水素発生防止剤または塩化水素発生防止方法によれば、原油常圧蒸留装置において、塩化水素そのものの発生を防止することにより、塩化水素による装置金属の腐食を防ぐことができる。また、本発明の塩化水素発生防止剤または塩化水素発生防止方法は、重油直接脱硫装置の触媒に悪影響を与えるおそれがなく、さらには、本発明の塩化水素発生防止剤または塩化水素発生防止方法によって生成される塩による金属腐食や経路阻害等のおそれもない。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

一例によるボイラの系統図である。

## 【図2】

一例による原油常圧蒸留法（2塔式）の工程図である。

## 【図3】

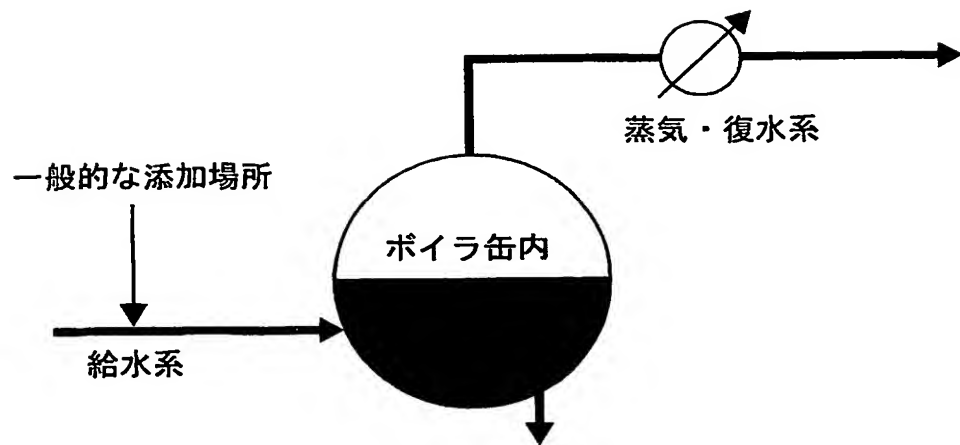
塩化コリンの熱分解 GC／MS 分析結果のチャートを示す図である。

## 【符号の説明】

- 1…原油脱塩器
- 3…予備蒸留塔
- 6…加熱炉
- 7…主蒸留塔
- 9…ナフサ・灯油受槽（オーバーヘッドレシーバ）

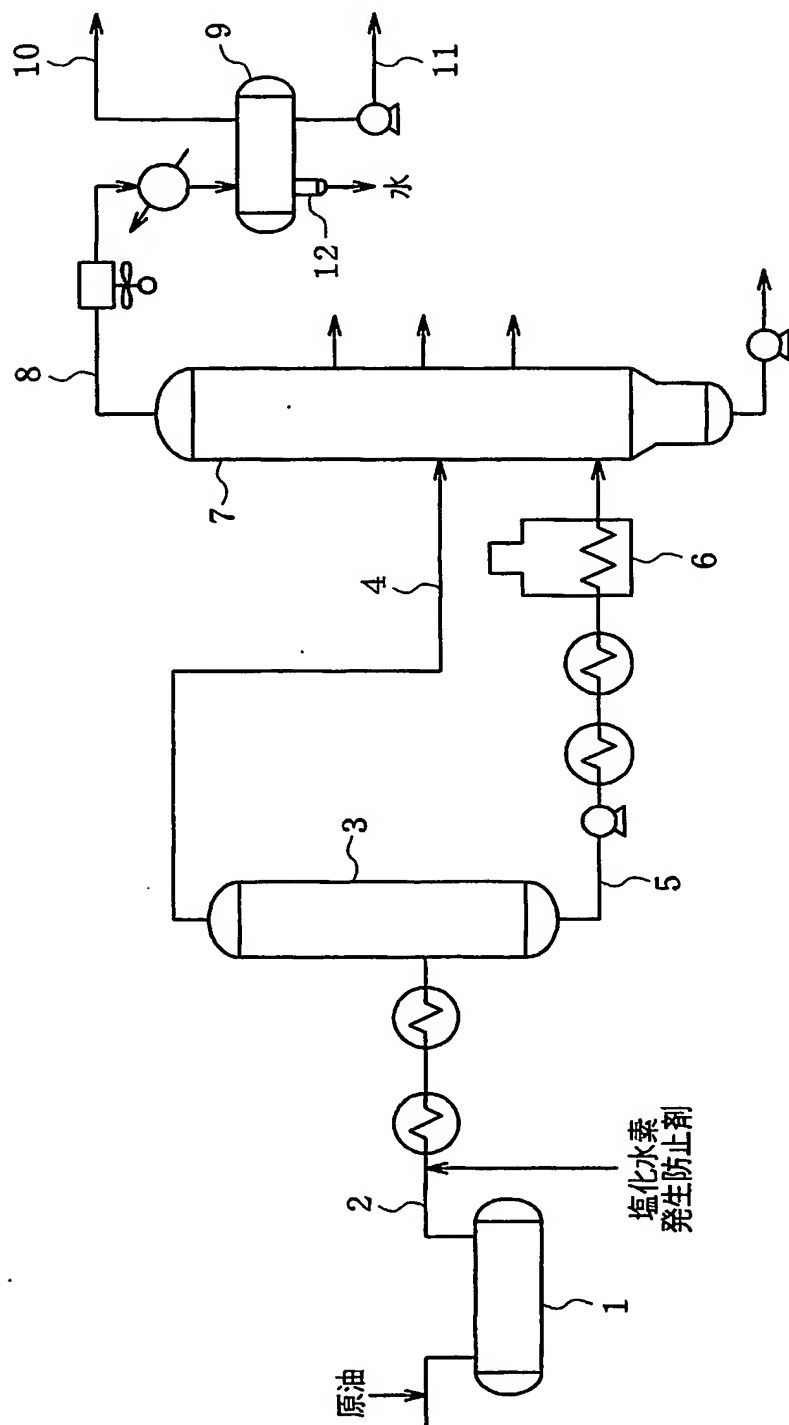
【書類名】 図面

【図 1】

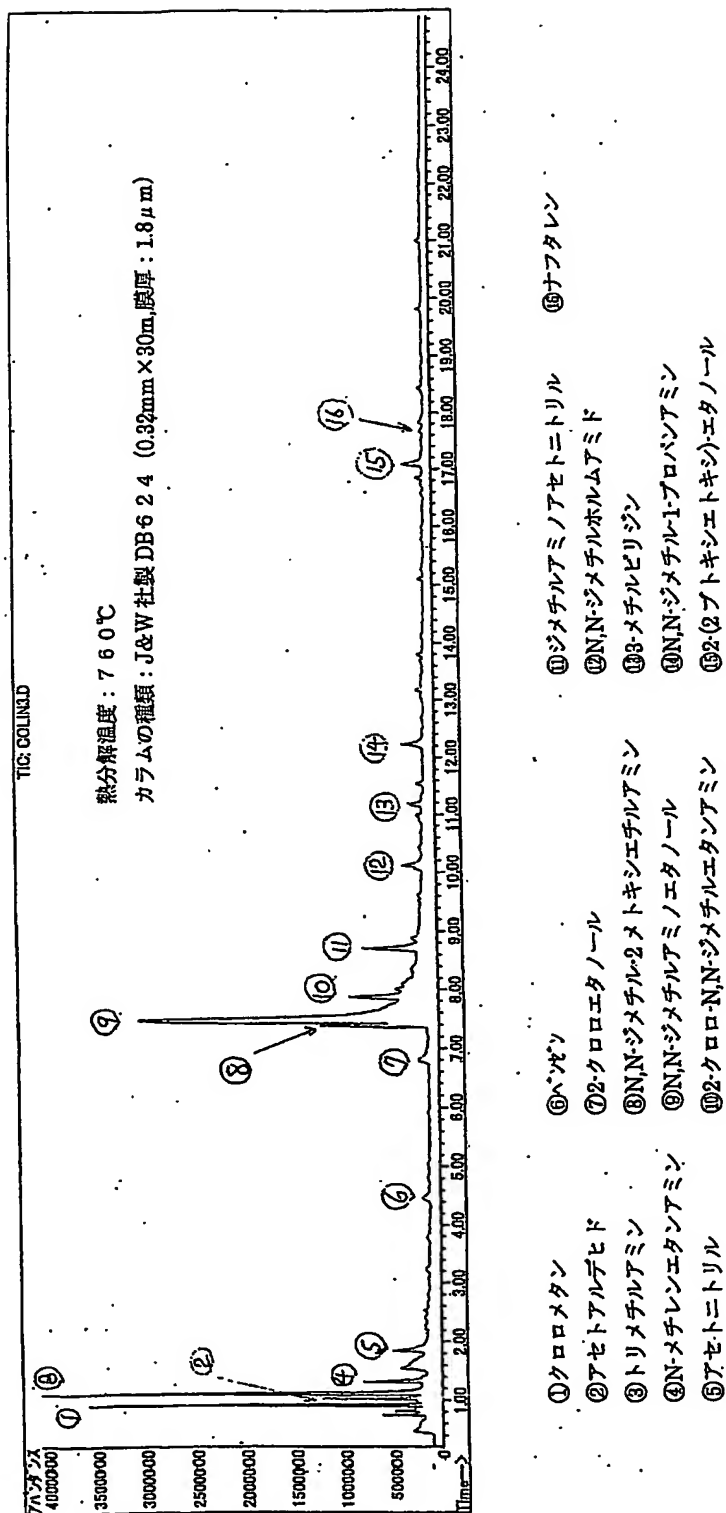




【図 2】



【図 3】



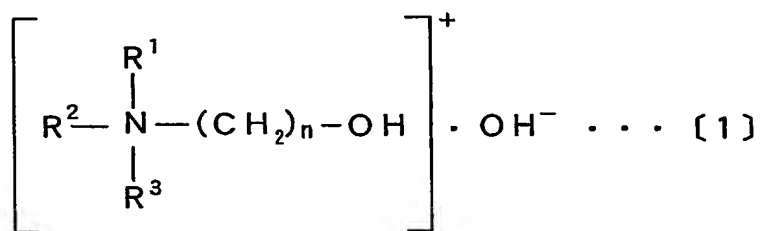
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 蒸気発生装置または石油精製／石油化学プロセスにおける装置金属の腐食を低添加量でも十分に防止することができる金属防食剤および金属防食方法を提供する。また、原油常圧蒸留装置において、塩化水素そのものの発生を防止するとともに、触媒への悪影響のない塩化水素発生防止剤および塩化水素発生防止方法を提供する。

【解決手段】 金属防食剤として、下記一般式〔1〕

【化1】



(式〔1〕中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は炭素数1～4の同一または異なる炭化水素基を表し、 $n$ は1～10の整数を表す。)

で表される第4級アンモニウム化合物を使用する。

また、原油常圧蒸留装置用の塩化水素発生防止剤として、 $\beta$ -ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムハイドロオキシドを使用する。

【選択図】 図1

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-018630
受付番号	50300131763
書類名	特許願
担当官	笹川 友子 9482
作成日	平成15年 2月24日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000001063
【住所又は居所】	東京都新宿区西新宿3丁目4番7号
【氏名又は名称】	栗田工業株式会社

## 【代理人】

申請人

【識別番号】	100108833
【住所又は居所】	東京都港区赤坂六丁目9番5号 氷川アネックス 2号館501
【氏名又は名称】	早川 裕司

## 【代理人】

【識別番号】	100112830
【住所又は居所】	東京都港区赤坂六丁目9番5号 氷川アネックス 2号館501
【氏名又は名称】	鈴木 啓靖

次頁無

特願 2003-018630

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[000001063]

1. 変更年月日

1990年 8月10日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号

氏 名

栗田工業株式会社